

INFLUENCIA DE LAS FRACCIONES ARCILLA Y ARENA EN EL CONTENIDO Y DISPONIBILIDAD DE METALES PESADOS EN SUELOS

L. PÉREZ CARRERAS, A.M. MORENO GARCÍA y J. GONZÁLEZ PARRA.

Departamento de Edafología. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense. 28040. Madrid.

Abstract: In this paper Zn, Pb, Cu and Cd concentrations in clay and sand fractions from agricultural soils have been determined.

The results are related with total and extractable by $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{pH}7$ content in soils.

These four heavy metals are accumulated in clay fraction of soils.

Positive and significant correlation coefficients ($P=0.01$) were found between total concentrations of Zn, Pb, Cu, Cd and its amounts in sand and clay fractions.

Key words: Heavy metals, clay fraction, sand fraction.

Resumen: En este trabajo se han determinado las concentraciones de Zn, Pb, Cu y Cd en las fracciones arena y arcilla de suelos agrícolas. Los resultados se han relacionado con los contenidos de metales totales y extraíbles con NH_4Ac a pH 7 en suelos.

Los cuatro metales se acumulan fundamentalmente en la fracción arcilla del suelo.

Se han encontrado coeficientes de correlación positivos y significativos ($P=0.01$) entre contenidos totales de Zn, Pb, Cu, Cd y sus proporciones en las fracciones arena y arcilla.

Palabras clave: Metales pesados, fracción arcilla, fracción arena.

INTRODUCCIÓN

La textura tiene un papel fundamental en la dinámica de los metales pesados en los suelos, y son diversos los autores que han estudiado las relaciones entre las proporciones de arcilla y el contenido en metales pesados (Neelakantan y Mehta, 1961; Archer y Hodgson, 1987; Le Riche y Weir, 1963; Pérez, 1992). Los suelos con alto contenido en arcilla generalmente tienen elevada capacidad de cambio catiónica, mientras que la fracción arena apenas contribuye a dicha propiedad, aunque los recubrimientos de esta fracción por materia coloidal (óxidos, materia orgánica) pueden incrementar la capa-

cidad de cambio. Los metales aportados al suelo pueden quedar en forma cambiante o ser fijados irreversiblemente a la fracción arcilla, retenidos en cantidades que sobrepasan la capacidad total de cambio (Reddy y Perkins, 1974). Con frecuencia la concentración de un metal en la fracción «tierra fina» ($<2\text{mm}$) no refleja su dinámica biogeoquímica, siendo más significativo para evaluar su movilidad, disponibilidad y efectos contaminantes el conocimiento, entre otros, de los contenidos totales en las fracciones arena y arcilla del suelo, y de las formas cambiables existentes, que son fácilmente aprovechables por las plantas (McLaren y Crawford, 1973a; Spósito, 1982). Además del origen

natural de los metales pueden existir aportes debidos a actividades antrópicas (Polución del aire, productos químicos en agricultura, residuos urbanos e industriales, etc.) (Kloke et al., 1984; Hopkin et al., 1986; Sanchidrián y Mariño, 1979), distribuyéndose éstos según el elemento, composición y características del suelo.

En este trabajo se determinan las concentraciones de Zn, Pb, Cu y Cd en las fracciones arcilla y arena y se relacionan con los contenidos totales y cambiables en suelos.

MATERIALES Y MÉTODOS

La zona de estudio se encuentra en el área Metropolitana de Madrid, en un territorio de elevada concentración urbana y gran actividad industrial. Se han tomado muestras 20 suelos de cultivo, atendiendo al posible aporte externo de metales, por proximidad a polígonos industriales, carreteras, centros urbanos, etc., y en una profundidad de 0 a 20 cm, por ser la parte del suelo más expuesta a la contaminación por metales pesados.

Los materiales pertenecen al conjunto sedimentario continental que rellena la fosa tectónica del Tajo. Los suelos de la zona, corresponden (FAO, 1988) a Fluvisoles, Gleysoles, Rankers, Phaeozems, Cambisoles y Fluvisoles (Monturiol y Alcalá, 1989).

Se han realizado las siguientes determinaciones analíticas: análisis granulométrico según el método Internacional (Day, 1965); contenidos totales de Zn, Pb, Cu y Cd en la fracción tierra fina del suelo, y en sus fracciones arena (obtenida por tamizado y sedimentación) y arcilla (extracción por bujías porosas), previa oxidación de la materia orgánica con H_2O_2 . La determinación del contenido de metales se ha realizado por polarografía inversa en polarógrafo Metrohm, previo ataque con ácidos perclórico y fluorhídrico en reactor Phaxe 2000 (110°C durante 30 minutos) (Rach y Seiler, 1987). Las formas cambiables de Zn, Pb, Cu y Cd en suelos se han obtenido por extracción con acetato amónico 1N a pH 7 (Ahlf, 1988) y posteriormente se han cuantificado por polarografía.

A los resultados obtenidos se les ha aplicado un análisis factorial, utilizando el programa BMDP4M (1983), con lo que las variables estudiadas se transforman en otras nuevas variables o factores, en base a las correlaciones establecidas entre las variables iniciales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores medios de contenidos totales de Zn y Pb (Tabla 1) en los suelos estudiados son del mismo orden de magnitud, existiendo

TABLA 1. Contenidos de Zn, Pb, Cu y Cd (mg kg⁻¹). n=20

| | Zn | Pb | Cu | Cd |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Totales: | | | | |
| Media | 51.36 | 51.97 | 15.56 | 0.13 |
| Desviación Estándar | 31.53 | 22.85 | 7.78 | 0.10 |
| Máximo | 118.6 | 88.00 | 35.00 | 0.41 |
| Mínimo | 10.30 | 17.00 | 4.70 | 0.01 |
| Cambiables: | | | | |
| Media | 0.52 | 0.98 | 0.17 | 0.02 |
| Desviación Estándar | 0.37 | 1.00 | 0.31 | 0.03 |
| Máximo | 1.46 | 3.32 | 1.49 | 0.14 |
| Mínimo | 0.16 | 0.09 | 0.04 | 0.01 |
| Cambio/Total (%): | | | | |
| Media | 1.01 | 1.89 | 1.09 | 14.17 |

mayor desviación para los valores de Zn. Las proporciones de Cd total son muy bajas, correspondiendo a este elemento la mayor dispersión de datos. Los valores de la desviación estándar para las formas cambiables de Pb, Cu y Cd son superiores a la media, consecuencia de la diferente intensidad y naturaleza de los aportes que reciben estos suelos. Los porcentajes de metales cambiables con respecto a sus contenidos totales están comprendidos entre 1 y 2% para Zn, Cu y Pb, siendo bastante más elevados para el Cd, lo que supondría un peligro potencial de toxicidad para este elemento si se incrementara su contenido total.

En estos suelos la fracción arena predomina sobre la fracción fina (Tablas 2 y 3), siendo el intervalo de variación superior para la arcilla. Los contenidos totales en metales de la fracción arcilla son mayores que los de la fracción arena para los cuatro elementos. La mayor acumulación en arcilla la presenta el Zn, seguido de Cu, Pb y Cd; las mayores dispersiones corresponden a los contenidos de Zn en arena y de Cd tanto en arcilla como en arena.

Las correlaciones lineales entre las distin-

tas variables (Tabla 4) se han considerado significativas a partir del coeficiente de correlación 0.400. Los cuatro elementos Zn, Pb, Cu y Cd presentan correlaciones significativas entre sus contenidos totales en suelos y en las fracciones arena y arcilla, debido a que ambas fracciones pueden ser capaces de retener metales procedentes de aportes externos además de los que forman parte de su composición química. El contenido total de Zn se correlaciona negativamente con el porcentaje de arena, y positivamente con el de arcilla, lo cual indica que esta fracción es mucho más activa en la retención de Zn en estos suelos. La correlación entre Zn de cambio y Zn contenido en arcilla es positiva y significativa, siendo negativa entre Zn de cambio y porcentaje de arcilla, debido a que el metal retenido por esta fracción queda en parte fijado (Tiller y Hodgson, 1962). Las formas cambiables de Pb tienen relación con el contenido total de Pb en suelos y con el existente en las fracciones arena y arcilla, consecuencia de que este metal además de ocupar posiciones de cambio en la arcilla estaría asociado a recubrimientos coloidales de la arena en forma cambiable

TABLA 2. Porcentajes de Arena.
Contenidos totales de Zn, Pb, Cu y Cd en la fracción arena (mg kg⁻¹). n = 20

| | %Arena | Zn | Pb | Cu | Cd |
|---------------------|--------|-------|-------|-------|------|
| Media | 70.18 | 26.78 | 32.48 | 6.54 | 0.09 |
| Desviación Estándar | 17.12 | 27.59 | 9.28 | 3.31 | 0.08 |
| Máximo | 93.90 | 96.91 | 55.70 | 14.40 | 0.27 |
| Mínimo | 34.40 | 1.12 | 0.70 | 2.50 | * |

*inferior al nivel de detección

TABLA 3. Porcentajes de Arcilla.
Contenidos totales de Zn, Pb, Cu y Cd en la fracción arcilla (mg kg⁻¹). n = 20

| | %Arcilla | Zn | Pb | Cu | Cd |
|---------------------|----------|--------|--------|-------|------|
| Media | 21.04 | 189.48 | 93.55 | 27.10 | 0.26 |
| Desviación Estándar | 12.88 | 117.47 | 62.53 | 14.93 | 0.26 |
| Máximo | 48.64 | 14.90 | 264.40 | 62.30 | 0.75 |
| Mínimo | 2.80 | 21.30 | 18.00 | 4.00 | * |

*inferior al nivel de detección

(Ainsworth et al., 1994). Existe correlación significativa y positiva entre Cu total y porcentajes de arcilla y arena, debido a que las dos fracciones contribuyen a la retención del Cu: la arcilla en forma cambiante, con correlación significativa y positiva Cu de cambio - Cu en arcilla, no existiendo correlación entre Cu de cambio y Cu en arena, tal vez debido a que este metal queda retenido en forma no cambiante por los recubrimientos de la fracción arena (McLaren y Crawford, 1973b). El comportamiento de Cd total respecto a las fracciones granulométricas es semejante al del Zn, siendo las correlaciones significativas. Entre Cd de

cambio y Cd en arena la correlación es positiva y significativa, lo que indicaría que queda asociado a los recubrimientos de esta fracción en forma cambiante (Adriano, 1986), mientras que en la fracción arcilla estaría en parte cambiante y en parte fijado.

Como resultado de la aplicación del programa estadístico BMDP4M (1983), las 18 variables consideradas (Tabla 5) quedan reducidas a 5 factores de carga, teniendo en cuenta los coeficientes de las correlaciones múltiples establecidas entre ellas. Estos 5 factores explican el 85,48% de la varianza total, máxima varianza que estadísticamente interesa considerar al agrupar las variables en el menor número posible de factores. El factor 1, que justifica el 23,00% de la varianza total, está relacionado con el Pb y Cu, Pb total y de cambio, contenidos de Pb en las fracciones arena y arcilla, Cu total y Cu en la arcilla. El factor 2 justifica el 17,21% de la varianza total, y representa el Zn cambiante, contenidos de Zn en arcilla, así como los porcentajes de las fracciones granulométricas arcilla y arena. El factor 3 justifica el 16,96% de la varianza total. Es un factor relacionado con el Cu de cambio, Cd total y de cambio y su contenido en la fracción arena. El factor 4 representa el 16,63% de la varianza total y está relacionado con Zn total y Zn en arena. El factor 5 representa el 11,63% de la varianza total y se refiere al Cd en arcilla y Cu en arena.

Del conjunto de representaciones gráficas obtenidas por la proyección bidimensional de los factores de carga analizados, tomados de dos en dos, las más representativas por incluir las variables mejor correlacionadas (Tabla 4), son la 1-2 y 2-4. En la representación bidimensional de los factores 1 y 2 (Fig. 1) existe en la zona negativa del factor 2 una concentración relativa de muestras con contenidos superiores a la media de arcilla (Pérez Carreras et al., 1994), coincidiendo en general con menores contenidos de Zn de cambio, lo que ratifica la fijación en parte de este elemento por dicha fracción. En la zona positiva del factor 1 se localizan en general muestras con

TABLA 4.

Valores de los coeficientes de correlación.
n = 20. P = 0.01

| | |
|------------------------|------------|
| Zn Total - Zn Arena | r = 0.665 |
| Zn Total - Zn Arcilla | r = 0.510 |
| Zn Total - %Arcilla | r = 0.408 |
| Zn Total - %Arena | r = -0.455 |
| Zn Cambio - %Arcilla | r = -0.528 |
| Zn Cambio - Zn Arcilla | r = 0.589 |
| Pb Total - Pb Arena | r = 0.754 |
| Pb Total - Pb Arcilla | r = 0.749 |
| Pb Total - Pb cambio | r = 0.701 |
| Pb Cambio - Pb Arena | r = 0.624 |
| Pb Cambio - Pb Arcilla | r = 0.597 |
| Cu Total - %Arcilla | r = 0.559 |
| Cu Total - %Arena | r = 0.595 |
| Cu Total - Cu Arena | r = 0.511 |
| Cu Total - Cu Arcilla | r = 0.539 |
| Cu Cambio - Cu Arcilla | r = 0.626 |
| Cd Total - Cd Arena | r = 0.601 |
| Cd Total - Cd Arcilla | r = 0.720 |
| Cd Total - %Arcilla | r = 0.453 |
| Cd Total - %Arena | r = -0.486 |
| Cd Total - Cd Cambio | r = 0.477 |
| Cd Cambio - Cd Arena | r = 0.549 |

TABLA 5. Análisis factorial con indicación de las cargas relativas a las variables.

| VARIABLES | FACTOR 1 | FACTOR 2 | FACTOR 3 | FACTOR 4 | FACTOR 5 |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Pb Total | 0.905 | | | | |
| Pb Cambio | 0.884 | | | | |
| Pb Arena | 0.813 | | | | |
| Cu Arcilla | 0.668 | | | | |
| Pb Arcilla | 0.668 | | | | |
| Cu Total | 0.528 | | | | |
| Zn Cambio | | 0.869 | | | |
| %Arcilla | | -0.759 | | | |
| %Arena | | 0.698 | | | |
| Zn Arcilla | | 0.571 | | | |
| Cd Arena | | | 0.874 | | |
| Cd Cambio | | | 0.765 | | |
| Cu Cambio | | | 0.762 | | |
| Cd Total | | | 0.642 | | |
| Zn Arena | | | | 0.873 | |
| Zn Total | | | | 0.754 | |
| Cd Arcilla | | | | | 0.864 |
| Cu Arena | | | | | 0.739 |

X-AXIS IS FACTOR 1, Y-AXIS IS FACTOR 2

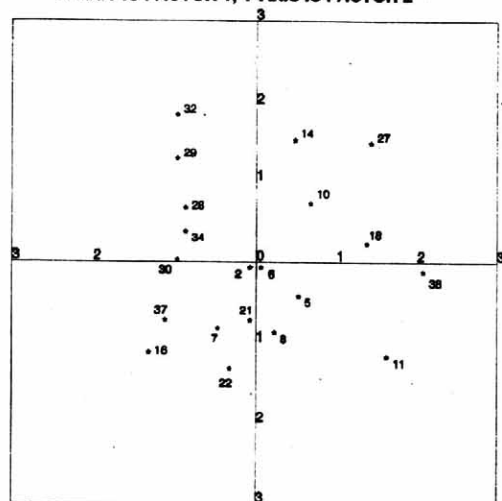


Figura 1. Representación bidimensional de los factores 1 y 2.

X-AXIS IS FACTOR 3, Y-AXIS IS FACTOR 4

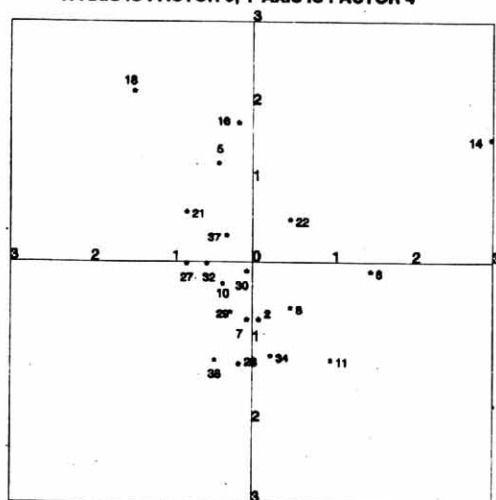


Figura 2. Representación bidimensional de los factores 3 y 4.

proporciones superiores a la media de Cu total y arcilla, parámetros correlacionados positivamente. En la Figura 2 se representan bidimensionalmente los factores 2 y 4. La agrupación de las muestras tiene lugar en el cuadrante superior izquierdo e inferior derecho, consecuencia de la relación directa entre contenido total de Zn y Zn en arena con los porcentajes de arcilla.

CONCLUSIONES

Existe acumulación de los cuatro elementos en la fracción arcilla respecto a la arena, según la secuencia: $Zn > Cu > Pb = Cd$.

Los contenidos en metales de las fracciones arena y arcilla están bien correlacionados con los contenidos totales en suelos, consecuencia de la distribución existente entre ambas fracciones.

El elevado porcentaje de Cd cambiante con respecto al total representa un peligro potencial de toxicidad si se incrementan por aportes los contenidos totales de este elemento.

Las formas cambiables de Zn, Pb y Cu se correlacionan positivamente con sus contenidos en la fracción arcilla. La correlación negativa entre Zn de cambio y porcentaje de arcilla es consecuencia de su fijación por esta fracción.

El Pb y Cd de cambio están correlacionados con sus contenidos en la arena, asociados a recubrimientos de esta fracción en forma cambiante.

BIBLIOGRAFÍA

- Ainsworth, C.C.; Pilon, J.L.; Gassman, P.L.; Van Der Sluys, W.G. (1994). Cobalt, Cadmium and Lead sorption to hydrous Iron oxide: Residence time effect. *Soil Science Soc. Am. Jour.* 58:1615-1623.
- Alf, W. (1988). Correlation between chemical and biological evaluation procedures for determination of heavy metals availability from soils. In *Contaminated soils* 88, eds K. Wolf, W.J. Van der Brink, and F.J. Colom, Vol. 1, pp 67-69. Dordrecht: Kluwer Academic.
- Archer, F.C.; Hodgson, I.H. (1987). Trace elements survey in England and Wales. *J. Soil Sci.* 38:421-431.
- Bmdp Statistical Software. (1983). Printing with Additions. University of California Press.
- Day, P.R. (1965). Particle size fractionation and particle size analysis. En *Methods of soils analysis*, Vol. 1, pp.545-567 ed. C.A. Black. Madison, WI: American Society of Agronomy.
- Fao/Unesco (1988). Soil map of the world, rev. leg. Rome: Food and Agriculture Organisation of the United Nations.
- Hopkin, S.P.; Hardisty, G.N.; Martín, M.H. (1986). The woodlouse *Porcellio Scaber* as a biological indicator of zinc, cadmium, lead and copper pollution. *Environmental pollution B.* 11(4):271-290.
- Kloke, A.; Sauerbeck, D.R.; Vetter, H. (1984). En *Changing metal cycles and human health*. pp.113-141. Nriagu J.O.
- Lerliche, H.H.; Weir, A.H. (1963). A method of studying trace elements in soil fraction. *J. Soil Sci.* 14:25-35.
- McLaren, R.G.; Crawford, D.V. (1973a). Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 24:172-181.
- McLaren, R.G.; Crawford, D.V. (1973b). Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils. *J. Soil Sci.* 24:443-452.
- Monturiol, F.; Alcalá del Olmo, L. (1989). Cartografía de suelos. Instituto de Edafología y Agrobiología. CSIC.
- Neelakantan, V.; Mehta, B.V. (1961). Cooper status of soils of Western India. *Soil Sci.* 91:251-256.
- Pérez Carreras, L. (1992). Influencia de los parámetros edáficos en los contenidos de metales pesados en suelos de cultivo de la Comunidad de Madrid. Ed. Universidad Complutense de Madrid. 498 pp.
- Pérez Carreras, L.; Moreno García, A.M.;

- González Parra, J. (1994). Distribución de Zn, Pb, Cu y Cd en las fracciones arena y arcilla del suelo. III Symposium Internacional de Metodología Analítica en el campo del Medio Ambiente. Vol.II:2-16.
- Rach, P.; Suiler, H. (1987). Polarography and voltametry in trace analysis. Heidelberg: Hüthig.
- Reddy, M.R.; Perkins, H.F. (1974). Fixation of zinc by clay minerals. Soil Sci. Soc. Am. 38:229-231.
- Sanchidrian, J.R.; Mariño, M. (1979). Estudio de la contaminación de suelos y plantas por metales pesados en los entornos de las autopistas que confluyen en Madrid. I. Autopistas de Barajas y Valencia. Anales de Edafología y Agrobiología. T. 38, Nº 7-8, pp.1377.
- Sposito, D.W. (1982). Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. Soil Sci. Soc. Am. 46:260-264.
- Tiller, K.G.; Hodgson, J.F. (1962). The specific sorption of cobalt and zinc by layer silicates. Clays clay miner. 9:393-403.